


SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent Number: JP2023338
Publication date: 1990-01-25
Inventor(s): SETO NOBUO; others: 01
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent:  JP2023338
Application Number: JP19880173475 19880712
Priority Number(s):
IPC Classification: G03C7/38; G03C7/26; G03C7/392
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To improve the durability of a magenta colored picture against light and moist and hot environments by incorporating a specified compd. in the title material contg. an another specified pyrazoloazole type coupler.

CONSTITUTION: At least one kind of the pyrazoloazole type coupler shown by formula I and at least one kind of the compd. shown by formula II are incorporated in the photosensitive material respectively. In formula I, R1 is hydrogen atom or a substituting group, X is hydrogen atom or a group capable of being released by a coupling reaction with the oxidant of an aromatic primary amine developing agent, Z is a nonmetal atomic group necessary for forming a nitrogen contg. heterocyclic ring. In formula II, R21 is hydrogen or halogen atom, alkyl, alkoxy, alkylthio, cyano, a heterocyclic ring, hydroxyl or aryl group, etc., (m) is an integer of 1-5. Thus, the durability of the magenta colored picture against the light and the moist and hot environments is improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-23338

⑬ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月25日

G 03 C

7/38
7/26
7/392

A

7915-2H
6906-2H
6906-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全31頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭63-173475

⑰ 出 願 昭63(1988)7月12日

⑱ 発 明 者 瀬 戸 信 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑲ 発 明 者 森 垣 政 和 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明細書の浄書(内容に変更なし)

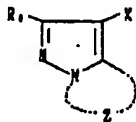
明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光
材料

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)で表わされるピラゾロ
アゾール系カブラーの少なくとも1種と下記一般
(II)で表わされる化合物の少なくとも1種とを
含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写
真感光材料。

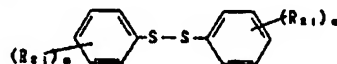
一般式(I)



(式中、R₁は水素原子または置換基を表わし、
Xは水素原子または芳香族第一級アミン現像薬酸
化体とのカップリング反応により離脱しうる基を
表わし、Zは含窒素ヘテロ環を形成するに必要な
非金属原子群を表わす。R₁またはXを介して二
量体以上の多量体を形成してもよし、またZで形

成される含窒素ヘテロ環に結合されている置換基
を介して二量体以上の多量体を形成してもよい。

一般式(II)



(式中、R₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキ
ル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、
アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシ
カルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、ア
シル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ス
ルホニル基、シアノ基、ヘテロ環基、ヒドロキシ
基またはアリアル基を表わす。mは1から5の整
数を表わし、mが2以上の時それぞれのR₂は同
じであっても異なっても良く、互いにオルト
位にある時はそれらが結合して環を形成してもよ
い。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はピラゾロアゾール系マゼンタカブラー

とこのカプラーにより形成される色素画像の光堅牢性を改良するのに特に有効な特定の色素安定剤を組合わせたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(従来技術)

ハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像することにより、酸化された芳香族1級アミン系カラー現像主剤とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン及び、それに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。

従来マゼンタ色素画像形成カプラーとして広く用いられ、研究が進められていたものはほとんど5-ピラゾロン類であった。5-ピラゾロン系カプラーから形成される色素は、熱、光に対する堅牢性が優れているが430nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在していて、色にごりの原因となっていることが知られていた。

この黄色成分を減少させるマゼンタ色素画像形成

カプラー骨核として古くから英国特許1,047,612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米国特許3,770,447号に記載されるインダゾロン骨核、または米国特許3,725,087号に記載されるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

本発明者らは黄色不要吸収の少なく、発色性良好なマゼンタカプラーとしてイミダゾ(1,2-b)ピラゾール類、ピラゾロ(1,5-b)(1,2,4)トリアゾール類、ピラゾロ(1,5-d)チトラゾール類、ピラゾロ(1,5-d)ベンズイミダゾール類、ピラゾロピラゾール類のピラゾロアゾール系マゼンタカプラーを開発した。

(発明が解決しようとする課題)

ところが、このようなピラゾロアゾール系マゼンタカプラーから形成されるアゾメチン色素の光や湿熱に対する堅牢性は比較的低く、しかも従来一般的に使用されている色素安定剤(例えばアルキル置換ヒドロキノン類)ではこの退色を十分に防止できないことが判明した。

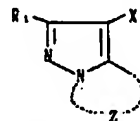
本発明の目的は後記一般式(1)で表わされるピラゾロアゾール系カプラーから形成されるマゼンタ色素画像の光や湿熱に対する堅牢性が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の目的は、下記一般式(1)で表わされるピラゾロアゾール系カプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に、後述する一般式(II)で表わされる化合物を含有させることにより達成された。

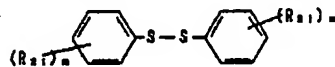
すなわち、本発明は下記一般式(1)で表わされるピラゾロアゾール系カプラーの少なくとも1種と下記一般式(II)で表わされる化合物の少なくとも1種とを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

一般式(1)



(式中、R₁は水素原子または置換基を、Xは水素原子または芳香族第一級アミン現像現像体とのカップリング反応により離脱しうる基を、Zは含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。R₁、またはXを介して二量体以上の多量体を形成してもよい、またZで形成される含窒素ヘテロ環に結合されている置換基を介して二量体以上の多量体を形成してもよい。Zで形成される含窒素ヘテロ環は5員環が好ましく、更にベンゼン環などが縮合していてもよい。

一般式(II)

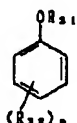


(式中、R₁₁は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ

基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホン基、シアノ基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基またはアリール基を表わす。mは1から5の整数を表わし、mが2以上の時それぞれの R_{21} は同じであっても異っていてもよく、互いにオルト位の時はいずれかが結合して閉環していてもよい。）

また、下記一般式(Ⅲ)で示される化合物の少なくとも1種を、さらに含有することにより、その効果が飛躍的に上がり、さらに効果的に目的が達成された。

一般式(Ⅲ)



(式中、 R_{21} はアルキル基またはアリール基を表わす。 R_{22} は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチ

基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホン基、シアノ基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基またはアリール基を表わす。mは1から5の整数を表わし、mが2以上の時それぞれの R_{21} は同じであっても異っていてもよく、互いにオルト位の時はいずれかが結合して閉環していてもよい。）

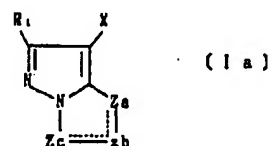
り離脱しうる基を表わす。 Z_a 、 Z_b および Z_c はメチン、置換メチン、 $=N-$ または $-NH-$ を表わし、 Z_a-Z_b 結合と Z_b-Z_c 結合のうち一方は二重結合であり、他方は単結合である。 Z_b-Z_c が炭素-炭素二重結合の場合はそれが芳香環の一部である場合を含む。さらに R_1 または X で2量体以上の多量体を形成する場合も含む、また、 Z_a 、 Z_b あるいは Z_c が置換メチンであるときはその置換メチンで2量体以上の多量体を形成する場合も含む。

一般式(Ⅰ)において多量体とは1分子中に2つ以上の一般式(Ⅰ)であらわされる基を有しているものを意味し、ビス体やポリマーカブラーもこの中に含まれる。ここでポリマーカブラーは一般式(Ⅰ)であらわされる部分を有する単量体(好ましくはビニル基を有するもの、以下ビニル単量体という)のみからなるホモポリマーでもよいし、芳香族一般アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン系単量体とともにコポリマーを作ってもよい。

オ基、アミノ基、ヘテロ環基、アシルアミノ基、またはハロゲン原子を表わす。nは1から5の整数を表わし、nが2以上の時、それぞれの R_{22} は同じであっても異っていてもよく、互いにオルト位の時はいずれかが互いに結合して閉環していてもよい。また $-OR_{21}$ のオルト位に R_{22} が置換している時は $-OR_{21}$ と R_{22} が互いに結合して閉環していてもよい。）

以下、本発明を詳細に説明する。

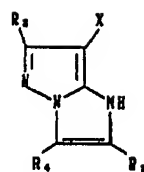
本発明において用いられるピラゾスアゾール系カブラーは好ましくは下記一般式(Ⅰa)で表わされる。



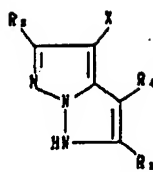
一般式(Ⅰa)において R_1 は水素原子または置換基を表わし、 X は水素原子または芳香族第一級アミン現像薬の酸化生成物とのカップリング反応によ

一般式(Ⅰa)で表わされる化合物は5員環-5員環結合窒素複素環型カブラーであり、その発色母核はナフトレンと等電子的な芳香族性を示し、通常アザベンツレンと総称される化学構造となっている。一般式(Ⅰa)で表わされるカブラーのうち好ましい化合物は、1H-イミダゾ(1,2-b)ピラゾール類、1H-ピラゾ(5,1-c)(1,2,4)トリアゾール類、1H-ピラゾ(1,5-b)ピラゾール類、1H-ピラゾ(1,5-b)(1,2,4)トリアゾール類、1H-ピラゾ(1,5-d)チトラゾール類及び1H-ヒラゾ(1,5-a)ベンズイミダゾール類であり、それぞれ一般式(Ⅰ-1)、(Ⅰ-2)、(Ⅰ-3)、(Ⅰ-4)(Ⅰ-5)及び(Ⅰ-6)で表わされる。

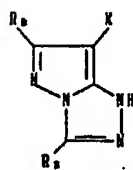
これらのうち特に好ましいのは化合物(Ⅰ-1)と(Ⅰ-3)と(Ⅰ-4)である。



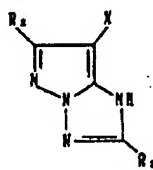
(I-1)



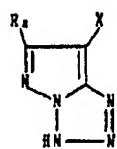
(I-2)



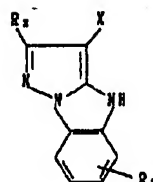
(I-3)



(I-4)



(I-5)



(I-6)

(I-1) ~ (I-6) で表わされる部分がピニル単量体の中にあるときは、 R_1 、 R_2 、または R_3 が単なる結合または連結基を表わし、これを介して一般式 (I-1) ~ (I-6) で表わされる部分とピニル基が結合する。

さらに詳しくは R_1 、 R_2 、および R_3 は水素原子、ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭素原子、等)、アルキル基 (例えば、メチル基、プロピル基、 ι -ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、3-(2,4-ジ ι -アミルフェノキシ)プロピル基、2-ドデシルオキシエチル基、3-フェノキシプロピル基、2-ヘキシルスルホニル-エチル基、シクロペンチル基、ベンジル基、等)、アリール基 (例えば、フェニル基、4- ι -ブチルフェニル基、2,4-ジ ι -アミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基 (例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエト

一般式 (I-1) ~ (I-6) までの置換基

R_1 、 R_2 、及び R_3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、イミド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイニ基、アシル基、スルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、を表わし、 X は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭素と結合する基でカップリング離脱する基を表わす。

R_1 、 R_2 、 R_3 、または X が2価の基となり、ビス体を形成する場合も含まれる。また、一般式

キシ基、2-ドデシルオキシエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基、等)、アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4- ι -ブチルフェノキシ基、等)、ヘテロ環オキシ基 (例えば、2-ベンズイミダゾリルオキシ基、等)、アシルオキシ基 (例えば、アセトキシ基、ヘキサデカノイルオキシ基、等)、カルバモイルオキシ基 (例えば、 N -フェニルカルバモイルオキシ基、 N -エチルカルバモイルオキシ基、等)、シリルオキシ基 (例えば、トリメチルシリルオキシ基、等)、スルホニルオキシ基 (例えば、ドデシルスルホニルオキシ基、等)、アシルアミノ基 (例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 α -(2,4-ジ ι -アミルフェノキシ)ブチルアミド基、 γ -(3- ι -ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、 α -(4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)フェノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基 (例えば、フェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-5-チ

トラデカンアミドアニリノ基、2-クロロ-5-
 ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチ
 ルアニリノ基、2-クロロ-5-(α -(3-
 -ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカン
 アミド)アニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、
 フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N、N
 のジブチルウレイド基、等)、イミド基(例えば、
 N-スクシンイミド基、3-ベンジルヒダントイ
 ニル基、4-(2-エチルヘキサノイルアミノ)
 フタルイミド基、等)、スルファモイルアミノ基
 (例えば、N、N-ジプロピルスルファモイルア
 ミノ基、N-メチル-N-テチルスルファモイル
 アミノ基、等)、アルキルチオ基(例えば、メチ
 ルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、
 2-フェノキシエチルチオ基、3-フェノキシブ
 ロビルチオ基、3-(4- α -ブチルフェノキシ)
 プロビルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、
 フェニルチオ基、2-ブトキシ-5- α -オクチ
 ルフェニルチオ基、3-ペンタデシルフェニルチ
 オ基、2-カルボキシフェニルチオ基、4-テト

チル基、ベンゾイル基、等)、スルファモイル基
 (例えば、N-エチルスルファモイル基、N、N
 -ジプロピルスルファモイル基、N-(2-ドデ
 シルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチ
 ル-N-ドデシルスルファモイル基、N、N-ジ
 エチルスルファモイル基、等)、スルホニル基
 (例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホ
 ニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホ
 ニル基、等)、スルフィニル基(例えば、オクタ
 ンスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フ
 エニルスルフィニル基、等)、アルコキシカルボ
 ニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチル
 オキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オ
 クタデシルカルボニル基、等)、アリールオキシ
 カルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニ
 ル基、3-ペンタデシルオキシ-カルボニル基、
 等)を、Xは水素原子、ハロゲン原子(例
 えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カ
 ルボキシル基、または酸素原子で連結する基(例
 えば、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベ

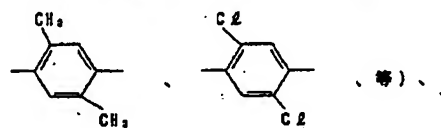
ラデカンアミドフェニルチオ基、等)、ヘテロ環
 チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、
 等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、
 メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキ
 シカルボニルアミノ基、等)、アリールオキシカ
 ルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニ
 ルアミノ基、2、4-ジ- α -ブチルフェノキシ
 カルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基
 (例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカ
 ンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、
 p-トルエンスルホンアミド基、オクタデカン
 スルホンアミド基、2-メチルオキシ-5- α -ブ
 チルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイ
 ル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N、
 N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシ
 ルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-
 N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2、
 4-ジ- α -ブチルフェノキシ)プロビル)カル
 バモイル基、等)、アシル基(例えば、アセチル
 基、(2、4-ジ- α -ブチルフェノキシ)アセ

ンゾイルオキシ基、2、4-ジクロロベンゾイ
 ルオキシ基、エトキシオキシロイルオキシ基、ビ
 ビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェ
 ノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタンス
 ルホンアミドフェノキシ基、4-メタンスルホ
 ニルフェノキシ基、 α -ナフトキシ基、3-ペン
 タデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボ
 ニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、
 ベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、2
 -フェノキシエトキシ基、5-フェニルテトラゾ
 リルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、
 等)、窒素原子で連結する基(例えば、ベンゼン
 スルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホン
 アミド基、ヘプタフルオロブタンアミド基、2、
 3、4、5、6-ペンタフルオロベンズアミド基、
 オクタンスルホンアミド基、p-シアノフェニル
 ウレイド基、N、N-ジエチルスルファモイルア
 ミノ基、1-ピペリジル基、5、5-ジメチル-
 2、4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、1
 -ベンジルーエトキシ-3-ヒダントニル基、

2-N-1, 1-ジオキソ-3(2H)-オキソ-1, 2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-1, 2-ジヒドロ-1-ピリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3, 5-ジエチル-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル、5-または6-ブromo-ベンゾトリアゾール-1-イル、5-メチル-1, 2, 3, 4-トリアゾール-1-イル基、ベンズイミダゾリル基、3-ベンジル-1-ヒダントニル基、1-ベンジル-5-ヘキサデシルオキシ-3-ヒダントニル基、5-メチル-1-テトラゾリル基、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパニルフェニルアゾ基等)、イオウ原子で連結する基(例えば、フェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-5-ヒオキシルフェニルチオ基、4-メタンスルホニルフェニルチオ基、4-オクタンスルホンアミドフェニルチオ基、2-ブトキシフェニルチオ基、2-(2-ヘキサンスルホニルエチル)-5-ヒオキシルフェニルチオ基、

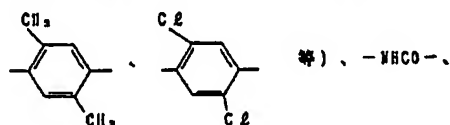
ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、1-エトキシカルボニルトリデシルチオ基、5-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2-ドデシルチオ-5-チオフェニルチオ基、2-フェニル-3-ドデシル-1, 2, 4-トリアゾリル-5-チオ基等)を表わす。

R₁、R₂、R₃またはXが2箇の基となってビス体进行する場合、この2箇の基をさらに詳しく述べれば、置換または無置換のアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、1, 10-デシレン基、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、等)、置換または無置換のフェニレン基(例えば、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、

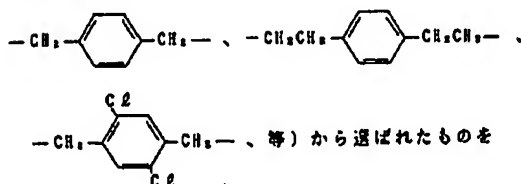


-NHCO-R₄-CONH-基(R₄は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を表わす。

一般式(1-1)~(1-6)で表わされるものがビニル単量体の中にある場合のR₁、R₂、またはR₃で表わされる連結基は、アルキレン基(置換または無置換のアルキレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、1, 10-デシレン基、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-等)、フェニレン基(置換または無置換のフェニレン基で、例えば、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、



-CONH-, -O-, -OCO- およびアラリレン基(例えば



組合せて成立する基を含む。

なお、ビニル単量体の中のビニル基は、一般式(1-1)~(1-6)で表わされているもの以外に置換基を有する場合も含む。好ましい置換基は、水素原子、塩素原子、または炭素数が1~4箇の低級アルキル基である。

芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン単量体としてはアクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -アルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*t*-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレートおよび β -ヒドロキシメ

タクリレート)、メチレンビスアクリルアミド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、N-ビニル-2-ピリドン、N-ビニルピリジン、および2-および4-ビニルピリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン不飽和単量体の2種以上を一緒に使用する場合も含む。

上記(1-1)から(1-6)までの一般式で表わされるカプラーの化合物例や合成法等は、以下に示す文献等に記載されている。

一般式(1-1)の化合物は、特開昭59-162548号等に、一般式(1-2')の化合物は、

特開昭60-43659号等に、一般式(1-3)の化合物は特公昭47-27411号等に、一般式(1-4)の化合物は、特開昭59-171956号および同60-172982号等に、一般式(1-5)の化合物は、特開昭60-33552号等に、また、一般式(1-6)の化合物は、米国特許3,061,432号等にそれぞれ記載されている。

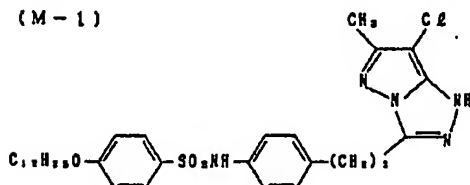
また、特開昭58-42045、特開昭59-177554号、同59-177553号、同59-177554号および同59-177557号等に記載されている高発色性バラスト基は、上記一般式(1-1)~(1-6)の化合物のいずれにも適用される。

前記一般式(1-1)~(1-3)と(1-4)で表わされる化合物の中でも、特開昭61-65245号に記載されたような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2,3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭61-65246号に記載されたような分子内にスルホンアミド基

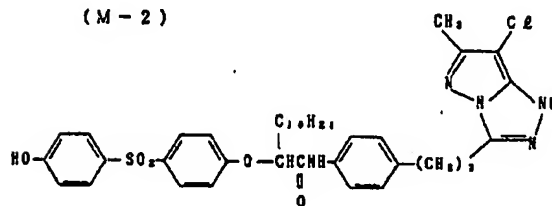
を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147264号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基をもつピラゾロアゾールカプラー、欧州特許出願公開第226,849号に記載されたような6位にアルコキシ基やアリーロキシ基をもつピラゾロトリアゾールカプラーや特開昭61-275842号の一般式(XI)で表わされるようなアルキルまたはアリールスルホニルアルキル基をピラゾロトリアゾール環の3位にもつカプラーが好ましい。

本発明に用いるピラゾロアゾール系カプラーの具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

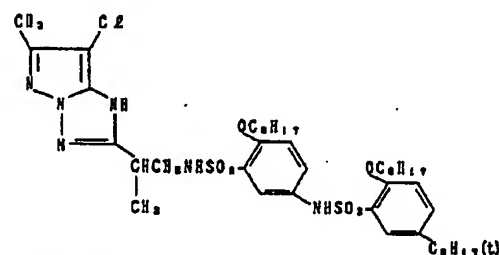
(M-1)



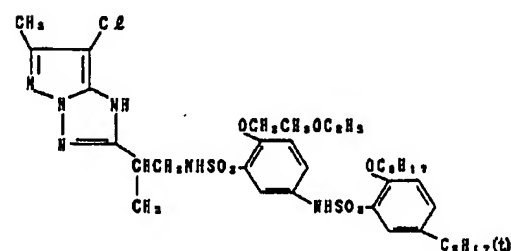
(M-2)

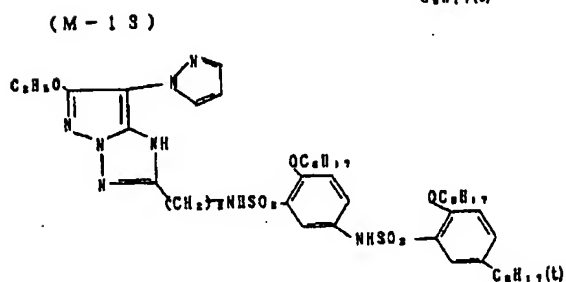
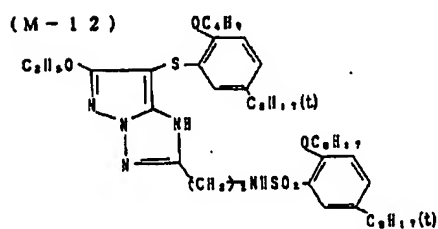
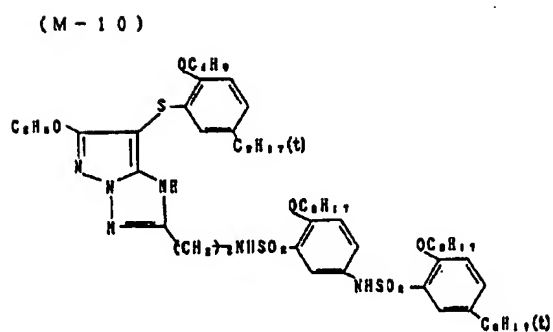
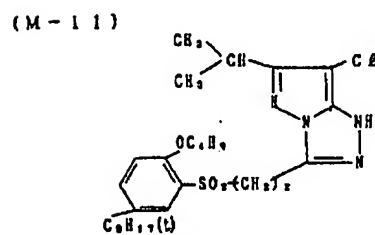
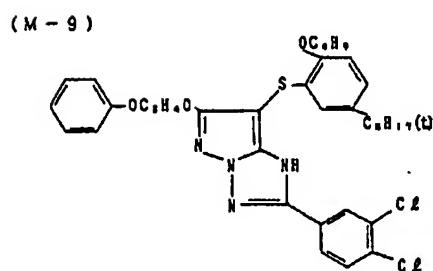
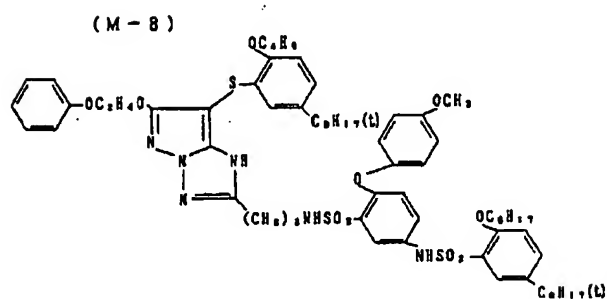
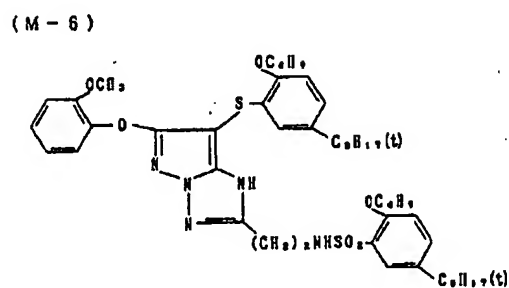
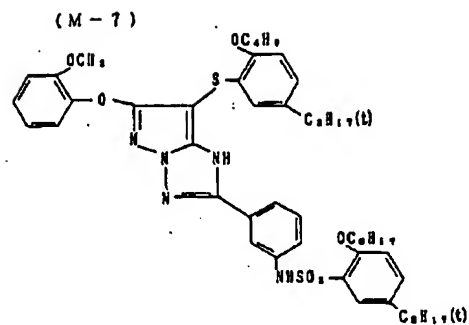
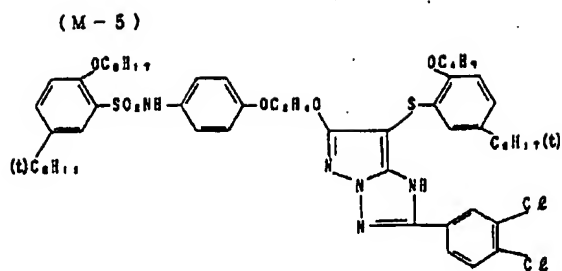


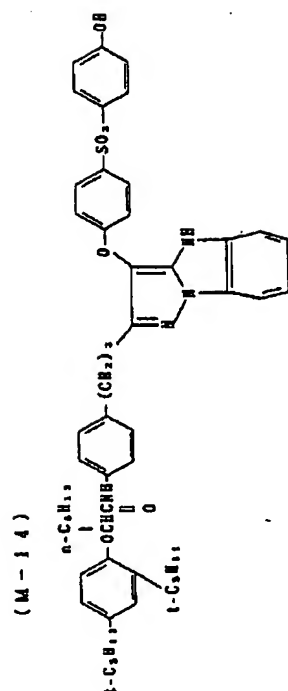
(M-3)



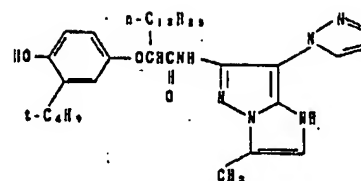
(M-4)



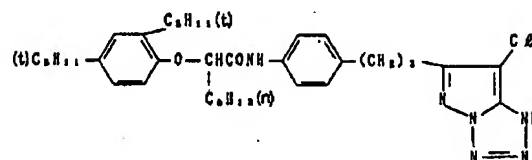




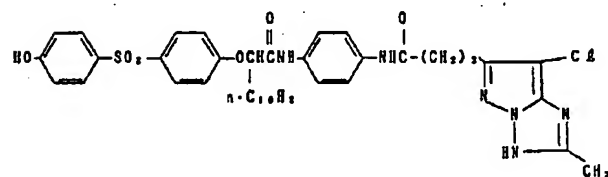
(M-15)



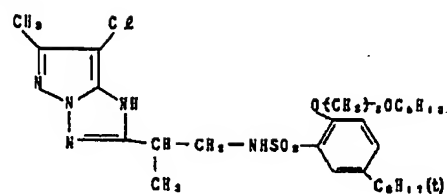
(M-16)



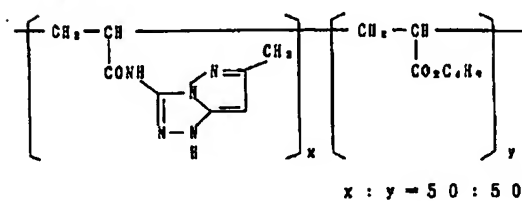
(M-17)



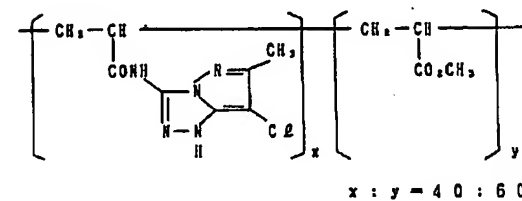
(M-18)



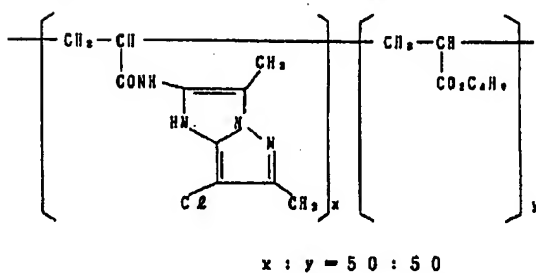
(M-20)



(M-21)

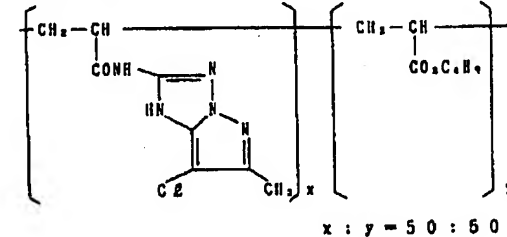


(M-19)

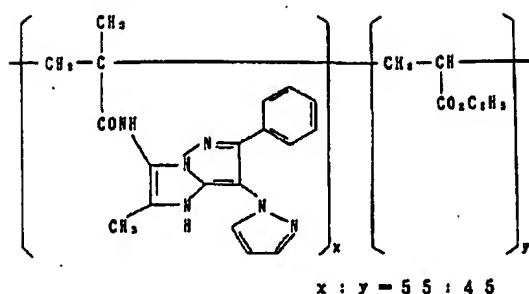


(重量比、以下同じ)

(M-22)



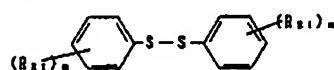
(M-23)



本願のカプラーは銀1モルあたり、 2×10^{-2} モルないし 5×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-2} モルないし 5×10^{-1} モル添加される。

本発明で用いられる一般式(II)で表わされる色像安定剤について以下に詳細に説明する。

一般式(II)



一般式(II)において R_{21} は水素原子、ハロゲ

イル、 N -ドデシルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、 N 、 N -ジブチルスルファモイル、 N -2-エチルヘキシルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、オクチルスルホニル)、シアノ基、ヘテロ環基(例えば、4-モリホリニル、1-ピペラジニル、1-ピペリジニル、1-ピロリジニル)、ヒドロキシ基またはアリール基(例えば、フェニル、ナフチル)を变わす。

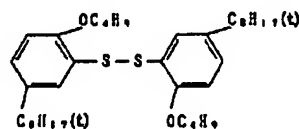
R_{21} としては、なかでも上記の置換基が好ましい。

m は1から5の整数を变わし、 m が2以上の時それぞれの R_{21} は同じであっても異っていても良く、互いにオルト位の時はそれらが結合して閉環していても良い。(例えば、オルト位の置換基が互いに結合して2,3-メチレンジオキシベンゼン環、8-クロマンニル環を形成するなど)

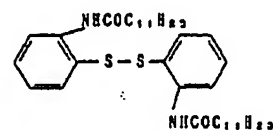
以下に本発明に用いる一般式(II)の化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

ン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素)、アルキル基(例えば、メチル、ブチル、1-オクチル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、ブトキシ、ドデシルオキシ、ヘキシルオキシエトキシ、2-エチルヘキシルオキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、2-エチルヘキシルチオ)、アミノ基(例えば、 N 、 N -ジブチルアミノ、 N -2-エチルヘキシルアミノ、 N -エトキシエトキシ)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、 α -(2,4-ジ- α -ミルフェノキシ)ブチルアミド)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、 N -オクチル-メタンスルホンアミド)、アルコキシカルボニル基(例えば、エトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、4-1-オクチルフェノキシカルボニル、4-アセトアミドフェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、テトラデカノイル)、カルバモイル基(例えば、 N 、 N -ジブチルカルバモ

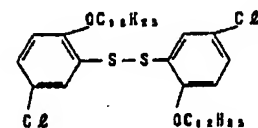
(S-1)



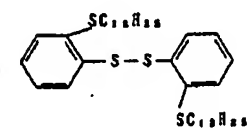
(S-2)



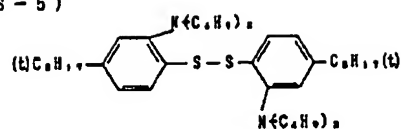
(S-3)



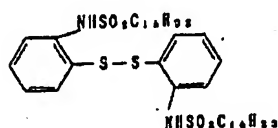
(S-4)



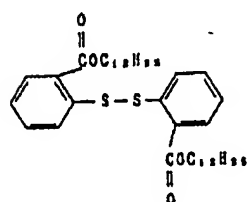
(S-5)



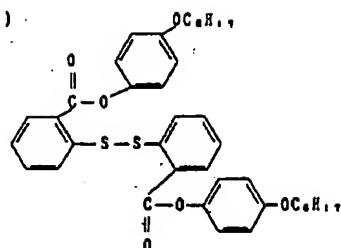
(S-6)



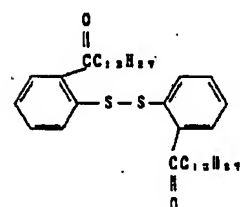
(S-7)



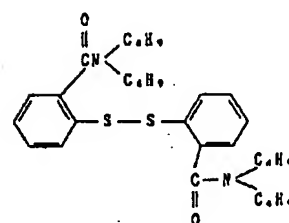
(S-8)



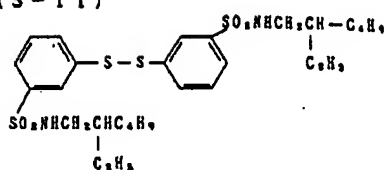
(S-9)



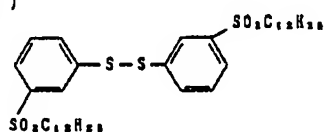
(S-10)



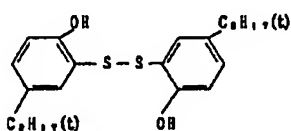
(S-11)



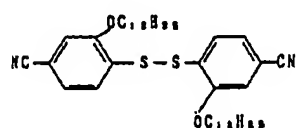
(S-12)



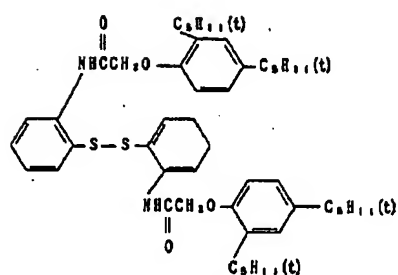
(S-13)



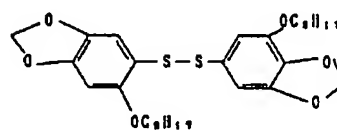
(S-14)



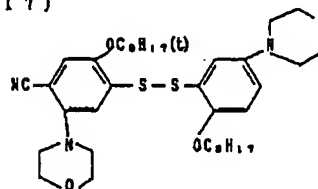
(S-15)



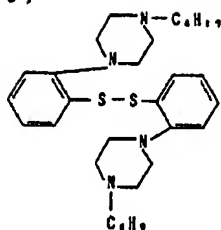
(S-16)



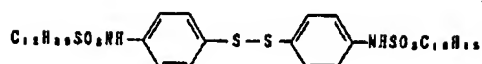
(S-17)



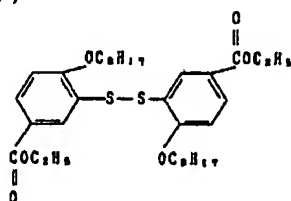
(S-18)



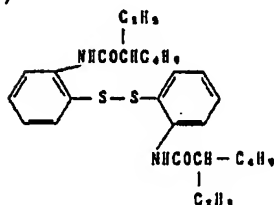
(S-19)



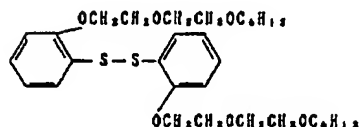
(S-20)



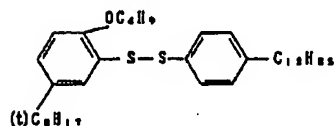
(S-25)



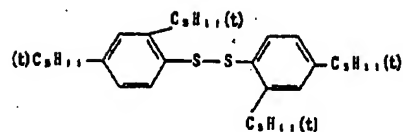
(S-26)



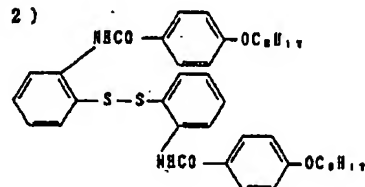
(S-27)



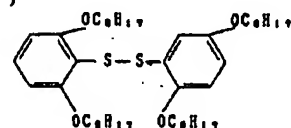
(S-21)



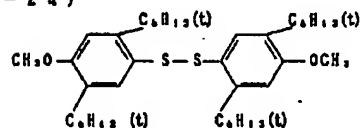
(S-22)



(S-23)



(S-24)

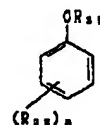


一般式(II)で表わされる化合物は、組み合わせて用いるカブラーの種類により異なるが、カブラーに対して0.5~200重量%、好ましくは2~150重量%の範囲で使用するのが適当である。この範囲より少ないと退色防止の効果がきわめて小さく実用に適さない。また多すぎると現像進行が阻害され、発色濃度低下を起こすことがある。

本発明の一般式(II)の化合物は特公昭61-16063号に記載の方法に準じて合成できる。

次に一般式(III)で表わされる色像安定剤の好ましい態様について以下に詳細に説明する。

一般式(III)



式中、R21は炭素数1~20の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、i-ブチル、n-オクチ

ル、*n*-ドデシル、*n*-ヘキサデシル、シクロヘキシル)、または炭素数6~20のアリール基(例えばフェニル、ナフチル)を表わす。

R_{21} は炭素数1~20の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基(例えばメチル、エチル、*i*-ブチル、*i*-ヘキシル、*i*-オクチル、*sec*-ドデシル、*n*-ヘキサデシル、シクロヘキシル)、炭素数6~20のアリール基(例えばフェニル、ナフチル)、炭素数1~20のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、*n*-ブトキシ、*i*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、*n*-ヘキサデシルオキシ)、炭素数1~20のアルキルチオ基(例えばメチルチオ、*n*-ブチルチオ、*n*-オクチルチオ)、炭素数6~20のアリールチオ基(例えばフェニル、ナフチルチオ)、アミノ基(例えば*N*、*N*-ジメチルアミノ、*N*、*N*-ジオクチルアミノ、*N*-オクチルアミノ)、ヘテロ環基(例えば4-モルホリニル、1-ピペラジニル、1-ピペリジニル、1-ピロリジニル)、炭素数1~20のアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、ア

ロビオニルアミノ)、ハロゲン原子(例えば、クロル、ブロム)を表わす。*n*は1から5の整数を表わし、*n*が2以上の時、それぞれの R_{21} は同じであっても異っていても良く、互いにオルト位の時はそのらが互いに結合して5員もしくは6員環(例えばクロマン環、スピロクロマン環、スピロインダン環、クマラン環)で閉環していても良い。また-OR₂₁のオルト位に R_{22} が置換している時は-OR₂₁とOR₂₂が互いに結合し5もしくは6員環(例えばクロマン環、クマラン環)を形成していても良い。ここで、 R_{21} および R_{22} で表わされる基のうちアルキル、アリールを部分的に含む基はさらに置換基で置換されてもよい。

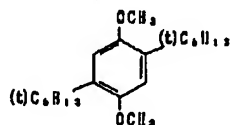
好ましい置換基としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルオキシ基、ニトロ基などがある。

前記の一般式(Ⅱ)の化合物は二量体以上の多

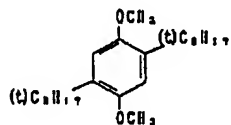
量体でもよい。

以下に一般式(Ⅱ)で表わされる化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

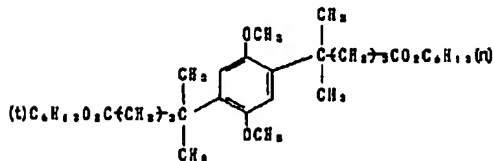
A-1



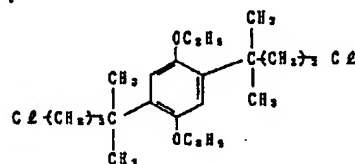
A-2



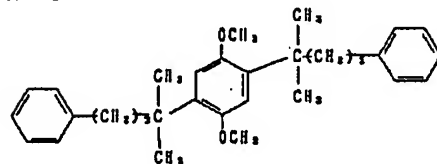
A-3



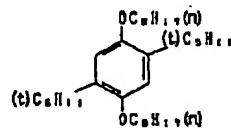
A-4



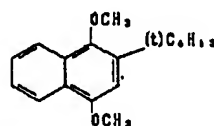
A-5



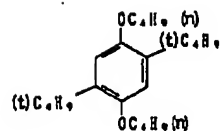
A-6



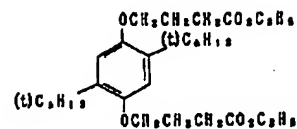
A-7



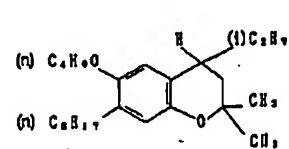
A - 8



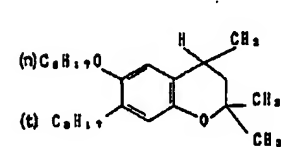
A - 9



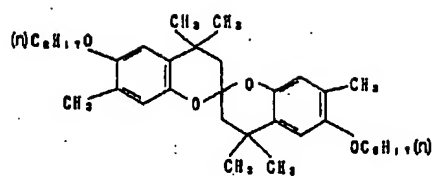
A - 10



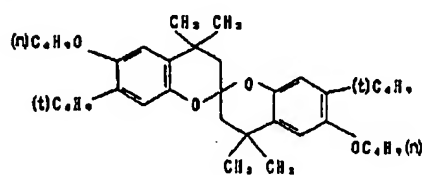
A - 11



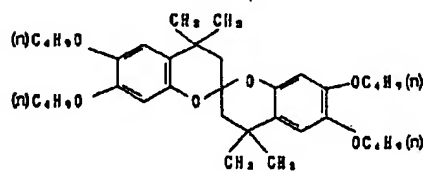
A - 12



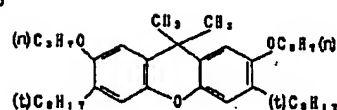
A - 13



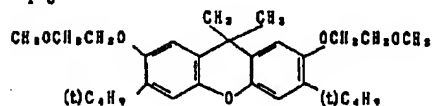
A - 14



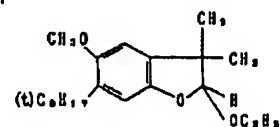
A - 15



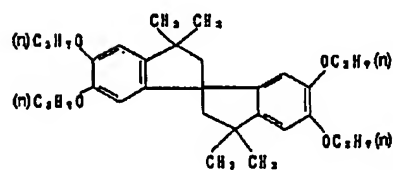
A - 16



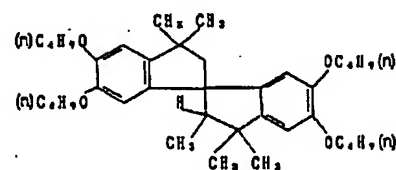
A - 17



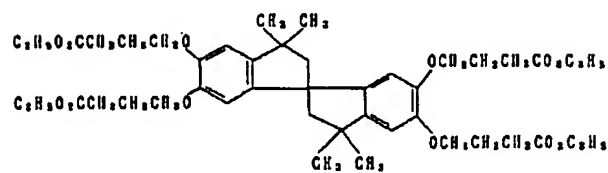
A - 18



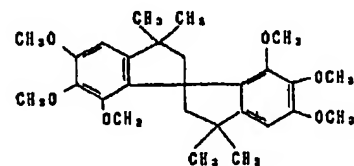
A - 19



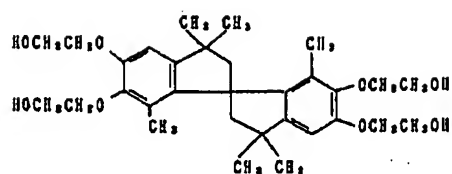
A - 20



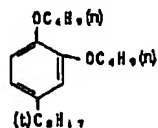
A - 21



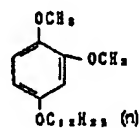
A-22



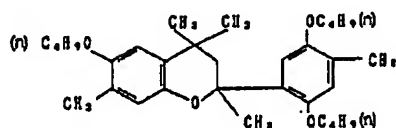
A-23



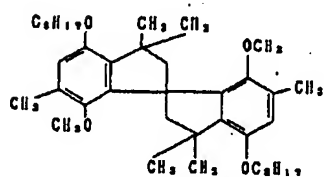
A-24



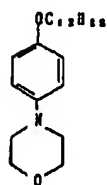
A-25



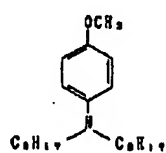
A-30



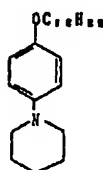
A-31



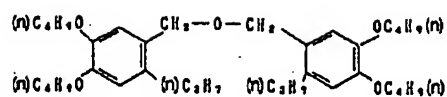
A-32



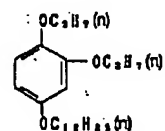
A-33



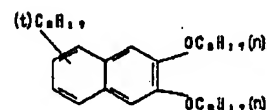
A-26



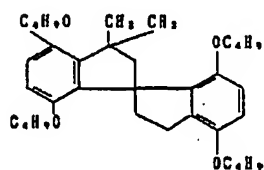
A-27



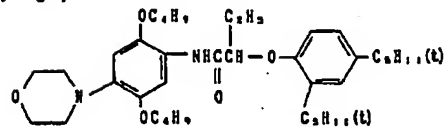
A-28



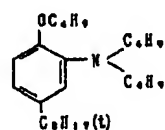
A-29



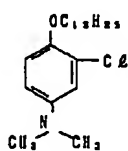
A-34



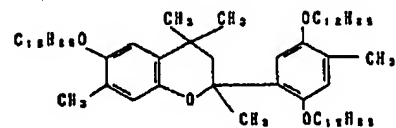
A-35



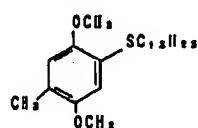
A-36



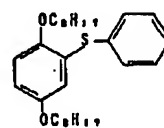
A-37



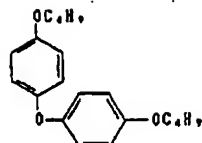
A-38



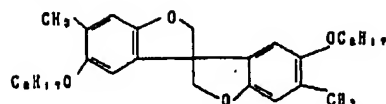
A-39



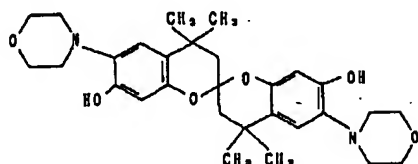
A-40



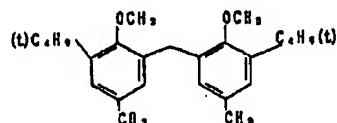
A-41



A-42



A-43



上記カブラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なった2層以上に添加することも、もちろん差し支えない。

また本発明を実施する際に、一般式(II)で示される化合物を2種以上併用することもでき、好ましくは、さらに一般式(III)で示される化合物を併用したほうが良い。この場合一般式(III)で示される化合物を2種以上併用することもでき、他の公知の退色防止剤を併用することもできる。

公知の退色防止剤としては、ハイドロキノン類、フェノール類、ヒンダンドアミド類錯体、アミン類、クロマノール類、クマラン類などがあり、例えば特開昭59-83162号、同58-24141号、同52-152225号、米国特許3698909号、同4268593号、英国特許2069182(A)号、同2027731号、特開昭61-72246号、同62-270954号、同61-189540号などの明細書に記載されている。

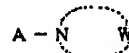
本発明の一般式(II)の化合物は米国特許第4,360,589号、同第4,273,864号、特開昭55-50244号、同53-20327号、同53-77526号、同59-10539号、特公昭57-37856号、特開昭62-157031号、同63-95448号、同63-95446号、同62-273531号、同62-244045号、同62-244046号等に記載されている方法で、もしくはその方法に準じて容易に合成することができる。

本発明の一般式(II)の化合物は、組合せて用いるカブラーの種類により異なるが、カブラーに対して0.5~200重量%、好ましくは2~150重量%の範囲で使用するのが適当である。この範囲より少ないと退色防止の効果がきわめて小さく実用に適さない。また多すぎると現像進行が阻害され、発色濃度低下を起こす恐れがある。

本発明のカブラーは銀1モルあたり、 2×10^{-3} モルないし 5×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-3} モルないし 5×10^{-1} モル添加される。

公知の退色防止剤としては、特に下記一般式(IV)で表わされる化合物との併用が本発明の効果をいっそう高めるうえで好ましい。

一般式(IV)

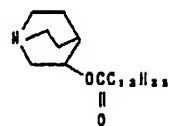


(式中、Wは5~7員環を形成するのに必要な非金属原子群を要し、Aは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシラジカル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、置換又は未置換アミノ基を要す。

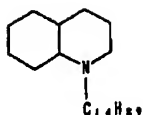
ここでWによって形成された環はさらに置換基を有してもよく、スピロ環、ビシクロ環および縮合環を形成してもよい。また、AとWとが互いに結合して環を形成してもよい。)

以下に具体例を示す。

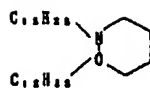
(B-1)



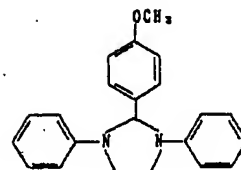
(B-2)



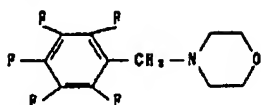
(B-8)



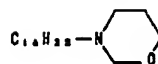
(B-9)



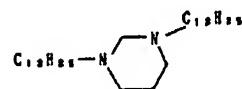
(B-3)



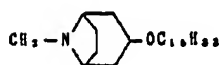
(B-10)



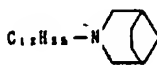
(B-11)



(B-4)



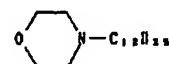
(B-5)



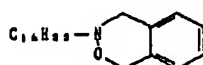
(B-12)



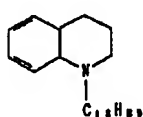
(B-13)



(B-6)



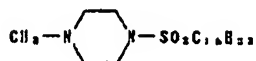
(B-7)



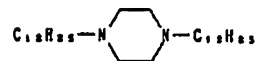
(B-14)



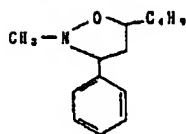
(B-15)



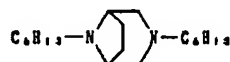
(B-21)



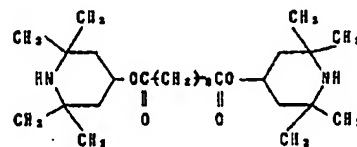
(B-16)



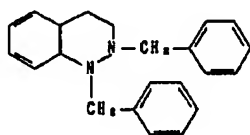
(B-17)



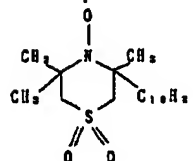
(B-22)



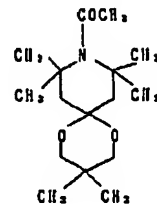
(B-18)



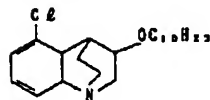
(B-23)



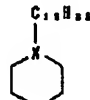
(B-24)



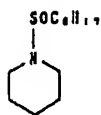
(B-19)



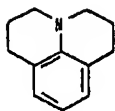
(B-20)



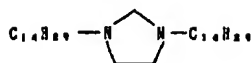
(B-25)



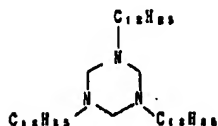
(B-26)



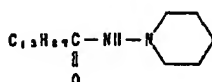
(B-27)



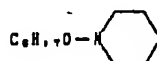
(B-28)



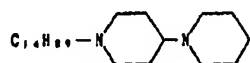
(B-29)



(B-30)



(B-31)



本発明に使用する一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)の化合物は、種々の公知分散方法により感光材料中に導入でき、例えば固体分散法、アルカリ分散法、好ましくはラテックス分散法、より好ましくは水中油滴分散法などを典型例として挙げることができる。水中油滴分散法では、沸点が175℃で以上の高沸点有機溶媒および低沸点のいわゆる補助溶媒のいずれか一方の単独液または両者混合液に溶解した後、界面活性剤の存在下に水またはゼラチン水溶液など水性媒体中に微細分散する。高沸点有機溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。分散には転相を伴ってもよく、また必要に応じて補助溶媒を蒸留、スードル水洗または限外ろ過法などによって除去または減少させてから塗布に使用してもよい。

一般式(Ⅱ)と(Ⅲ)の化合物は、一般式(Ⅰ)のピラゾロアゾール系カラーを含む緑感性ハロゲン化銀乳剤層またはその隣接層(赤感層と緑感層の中間層および/または緑感層と青感層の中間層)に含有するのが好ましく、特に一般式(Ⅰ)、

これら以外にも、特開昭61-260247号、同61-72248号、同62-24255号、同62-25757号、同62-205350号、同62-270954号、同62-270955号、同62-278550号、同62-278551号、同62-279835号、同62-279339号、同62-297847号、同62-297848号、同63-13040号、同63-38940号、同63-40153号、同63-43145号、同63-43146号、同63-82414号、同63-82415号、同63-96447号、同63-94239号、同63-95442号、同63-95443号、同63-95444号、同63-98662号、同63-101848号、同63-101849号、同63-115167号、同63-148260号、同63-149624号、同63-149643号、同63-149644号、同63-149645号、同63-149646号等の明細書に記載の退色防止剤を併用してもよい。

(Ⅱ)および(Ⅲ)の化合物が前記の水中油滴分散法によって共乳化されて、高沸点有機溶媒の微粒子分散物として緑感性ハロゲン化銀乳剤層に分散されているのが好ましい。

高沸点有機溶媒の具体例としては、フタル酸エステル類(ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレートなど)、リン酸またはホスホン酸のエステル類(トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど)、安息香酸エステル類(2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど)、アミド類(ジエチルデカノアミド、N-オクタデシルピロリ

ドンなど)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリアルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族カルボン酸エステル類(ジオクチルアゼレート、ジオクチルセバケート、グリセロールトリブチレート、イソステアリアルラクテート、トリオクチルシトレートなど)、アニリン誘導体(N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、炭化水素類(パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど)などが挙げられる。また補助増剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願(OLS)第2, 541, 274号および同第2, 541, 230号などに

が0.25~2ミクロンであり、少なくとも95重量%又は数量で少なくとも95%のハロゲン化銀粒子を平均粒子直径±20%の範囲内としたような乳剤の使用が好ましい。

同発明の乳剤は、通常、物理熱成、化学熱成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用する添加剤はリサーチ・ディスクロージャー№17643および同№18716に記載されている。

本発明には種々のカラーカプラーを併用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD)№17643、VII-C~Gに記載された特許に記載されている。色素形成カプラーとしては、減色法の三原色(すなわち、イエロー、アゼンタおよびシアン)を発色現像で与えるカプラーが重要であり、耐拡散性の、4当量または2当量カプラーの具体例は前述のRD17643、VII-CおよびD項記載の特許に記載されたカプラーを使用できる。

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、

記載されている。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層には、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれのハロゲン化銀を用いてもよい。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶体を有するいわゆるレギュラー粒子でもよく、また球状などのような変則的な結晶形を持つもの、双晶面などの結晶欠陥を持つものあるいはそれらの複合形でもよいが、レギュラー粒子の使用が好ましい。

ハロゲン化銀の粒径は、0.1ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が10ミクロンに至る迄の大サイズ粒子でもよく、狭い分布を有する単分散乳剤でも、あるいは広い分布を有する多分散乳剤でもよいが、単分散乳剤の使用が好ましい。

単分散乳剤としては、平均粒子直径が約0.1ミクロンより大きいハロゲン化銀粒子で、その少なくとも95重量%が平均粒子直径の±40%内にあるような乳剤が代表的である。平均粒子直径

前述のRD、№17643の28頁および同、№18716の647頁右欄から648頁左欄に記載されている。

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD、№17643の28~29頁および同、№18716の651左欄~右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

本発明のカラー写真感光材料は、現像、漂白定着もしくは定着処理の後に通常水洗処理または安定化処理を施す。

水洗工程は2槽以上の槽を向流水洗にし、節水するのが一般的である。安定化処理としては水洗工程のかわりに特開昭57-8543号記載のような多段向流安定化処理が代表例として挙げられる。

本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーなどを代表例として

挙げることができる。本発明はまた、リサーチ・ディスクロージャー17123 (1978年7月) などに記載の三色カプラー混合を利用した白黒感光材料にも適用できる。

(実施例)

以下、具体例に基づいて本発明を説明するが、これらに限定されることはない。

実施例 1

マゼンタカプラー1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-(2-クロロ-5-テトラデカンアミド)アニリノ-4-(2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ)-2-ピラゾリン-5-オン(a)10gをトリクレジルホスファート20ml、および酢酸エチル20mlに溶解させ、この溶液を1%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液8mlを含むゼラチン溶液80gに乳化分散させた。

次にこの乳化分散物を緑感性の塩化銀乳剤(Br50モル%)145g(Agで75含有)に混合し、塗布助剤としてドデシルベンゼンスル

ホン酸ナトリウムを加えポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に塗布した。

カプラー塗布量は400mg/mlに設定した。この層の上にゼラチン保護層(ゼラチン1g/ml)を塗布し、試料1Aをつくった。

同様の方法で、上記の乳化分散物をつくる際に第1表に示すように本発明の一般式(I)のカプラーと本発明の一般式(II)、(III)の化合物および比較化合物の組合せをつくった。一般式(II)、(III)の化合物および比較化合物は使用するカプラーに対し50モル%加え、カプラー、防止剤の變更以外は試料1Aと同様の方法で塗布した試料1B~1Uをつくった。

上記感光材料を光学くさびを通して露光後、次の工程で処理した。

処理工程	温度	時間
カラー現像	37℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
水洗	24~34℃	3分
乾燥	70~80℃	1分

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液

水	800ml
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0g
ニトリロ三酢酸	2.0g
ベンジルアルコール	15ml
ジエチレングリコール	10ml
亜硫酸ナトリウム	2.0g
臭化カリウム	1.0g
炭酸カリウム	30g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	4.5g
ピドロキシルアミン硫酸塩	3.0g
蛍光増白剤(WHITEX4B、住友化学製)	1.0g
水を加えて	1000ml
pH(25℃)	10.25

漂白定着液

水	400ml
---	-------

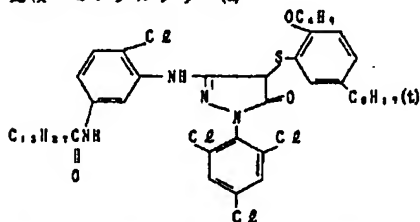
チオ硫酸アンモニウム(70wt%)	150ml
亜硫酸ナトリウム	18g
エチレンジアミン四酢酸鉄(II)	
アンモニウム	55g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	
水を加えて	1000ml
pH(25℃)	6.70

このようにして色着像を形成した各試料に400nm以下をカットする富士フィルム紫外線吸収フィルターをつけて、キセノンテスター(照度20万ルクス)で6日間退色テストをした。測定はマクベス濃度計RD-514型(ステータスAAフィルター)で行ない初濃度2.0の濃度部分の濃度変化を測定した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

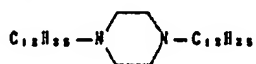
試料	マゼンタカプラー	色 像 安 定 剤 (一般式 (I) の化合物)	色 像 安 定 剤 (一般式 (II) の化合物)	マゼンタ濃度変化 (初濃度 2.0)	備 考
1A	比較マゼンタカプラー(a)	—	—	-1.70	比較例
1B	"	S-1	—	-1.48	"
1C	"	S-15	—	-1.45	"
1D	"	S-25	—	-1.46	"
1E	M-12	—	—	-1.75	"
1F	"	S-1	—	-1.20	本発明
1G	"	S-15	A-6	-0.50	"
1H	"	S-25	—	-1.16	"
1I	"	"	A-18	-0.40	"
1J	"	—	比較化合物 (A) 50モル%	-1.45	比較例
1K	"	—	A-43	-1.21	"
1L	"	S-15	—	-1.04	本発明
1M	M-11	—	—	-1.86	比較例
1N	"	S-1	—	-1.35	本発明
1O	"	"	A-6	-0.75	"
1P	"	S-15	—	-1.40	"
1Q	"	"	A-6	-0.80	"
1R	"	"	比較化合物 (A) 50モル%	-1.13	"
1S	"	"	(B)	-1.12	"
1T	"	—	(A)	-1.50	比較例
1U	"	—	A-43	-1.34	比較例

比較マゼンタカプラー(a)



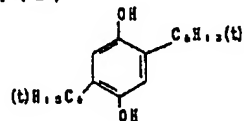
欧州公開特許271322号記載のカプラー

比較化合物 (A)



特開昭61-72246号記載の化合物

比較化合物 (B)



特開昭59-125732号記載の化合物

この結果から、本発明の一般式 (II) で示される化合物は優れた光堅牢性改良効果を示し、しかも5-ピラズロン型に比べて予想以上に優れた光堅牢性改良効果を示していることがわかる。更に、一般式 (II) と併用した場合、その効果は著しく、比較化合物 (A) あるいは (B) を添加した場合に比べ、著しい光堅牢性改良効果を示していることがわかる。

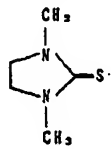
マゼンタカプラーとして、M-12の代わりにM-4を用いても上記と同様の効果が得られた。

実施例2

マゼンタカプラーとしてM-12を用い以下の方法により第2表に示す重層試料(2A~2O)を作った。この際、第3層の色像安定剤1はマゼンタカプラーに対して50モル%、色像安定剤2および比較化合物についてはマゼンタカプラーに対して100モル%添加した。

感光性ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤(1)を以下の様にして調製した。

(1液) H₂O 1000g

	NaCl	8.8g
	ゼラチン	25g
(2液)	硫酸(1N)	20ml
(3液)	下記の化合物(1%)	3ml
		
(4液)	KBr	14.01g
	NaCl	1.72g
	H ₂ Oを加えて	130ml
(5液)	AgNO ₃	25g
	H ₂ Oを加えて	130ml
(6液)	KBr	55.03g
	NaCl	6.88g
	K ₂ IrCl ₆ (0.001%)	1.0ml
	H ₂ Oを加えて	285ml
(7液)	AgNO ₃	100g
	NH ₄ NO ₃ (50%)	2ml

の示した通りである。

乳剤	形状	平均粒子 サイズ (μm)	ハロゲン 組成 (Br%)	変動係数
(1)	立方体	1.01	80	0.08
(2)	立方体	0.70	80	0.07
(3)	立方体	0.52	80	0.08
(4)	立方体	0.40	80	0.09
(5)	立方体	0.44	70	0.09
(6)	立方体	0.36	70	0.08

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に、以下に示す層構成の多層カラー写真感光材料を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

第一層塗布液調製

イエローカブラー(Ex Y) 19.1gおよび色像安定剤(Cpd-1) 1.91g、カブリ防止剤(Cpd-2) 0.46gに酢酸エチル 27.2ccおよび溶媒(Solv-1) 3.8cc、溶媒(Solv-2) 3.8を加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8cc

H₂Oを加えて 285ml

(1液)を75℃に加熱し、(2液)と(3液)を添加した。その後、(4液)と(5液)を40分間攪拌して同時添加した。さらに10分後、(6液)と(7液)を25分間攪拌して同時添加した。添加5分後、温度を下げ、脱塩した。水と分散ゼラチンを加え、pHを6.2に合わせて、平均粒子サイズ1.01 μm 、変動係数(標準偏差を平均粒子サイズで割った値： s/\bar{d})0.08臭化銀80モル%の単分散立方体塩臭化銀乳剤(1)を得た。この乳剤にトリエチルチオ尿素で最適に化学増感を施した。

青感性ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤(2)、さらに緑感性ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤(3)、(4)および赤感性ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤(5)、(6)についても同様の方法により、薬品量、温度および添加時間を変えることで調製した。

ハロゲン化銀乳剤(1)～(6)の形状、平均粒子サイズ、ハロゲン組成および変動係数は以下

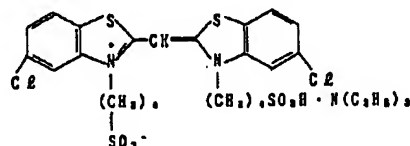
を含む10%ゼラチン水溶液185ccに乳化分散させた。一方ハロゲン化銀乳剤(1)とハロゲン化銀乳剤(2)の6:4混合乳剤に下記に示す青感増感色素を銀1モル当たり 5.0×10^{-4} モル加えたものを調製した。前記の乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。

第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。

各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ- α -トリアジンナトリウム塩を用いた。

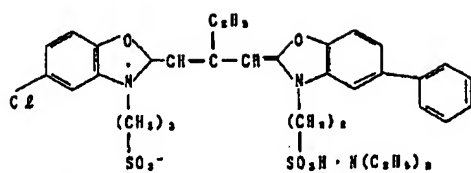
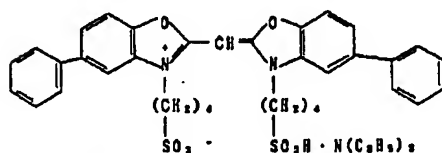
各層の分光増感色素としては下記のものを用いた。

青感性乳剤層：

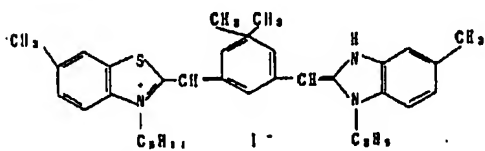


(乳剤1モル当たり 5.0×10^{-4} モル)

緑感光乳剤層；

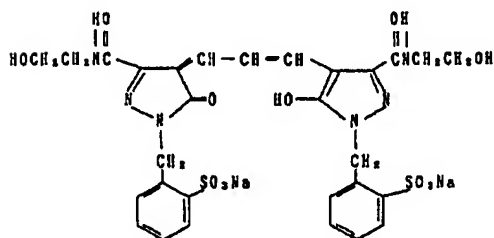
(乳剤1モル当たり 4.0×10^{-4} モル) および(乳剤1モル当たり 7.0×10^{-4} モル)

赤感性乳剤層；

(乳剤1モル当たり 0.9×10^{-4} モル)

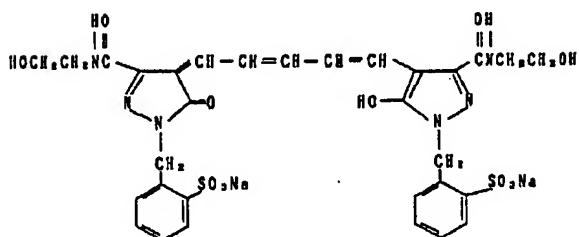
またイラジエーション防止染料として、下記の染料を用いた。

(T-1)

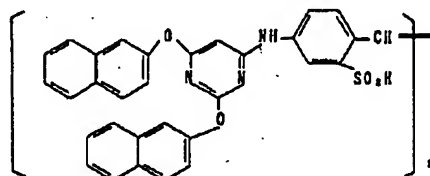


および

(T-2)



赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀1モル当たり 2.6×10^{-3} モル添加した。



また青感性乳剤層、緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり 1.2×10^{-3} モル、 1.1×10^{-3} モル添加した。

また緑感光性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モル当たり 1.0×10^{-3} モル添加した。

また赤感性乳剤層に対し、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾールをハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を、ハロゲン化銀乳剤は換算塗布量を表す。

(層構成)

支持体

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体

(第一層側のポリエチレンに白色顔料

(TiO₂) と青味染料 (群青) を含む)

第一層 (青感層)

ハロゲン化銀乳剤 (1) + (2)	0.28
ゼラチン	1.20
イエローカブラー (ExY)	0.66
色像安定剤 (Cpd-1)	0.07
カブリ防止剤 (Cpd-2)	0.02
溶媒 (Solv-1)	0.13
溶媒 (Solv-2)	0.13

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	1.34
混色防止剤 (Cpd-3)	0.04
溶媒 (Solv-3)	0.10
溶媒 (Solv-4)	0.10

第三層 (緑感層)

ハロゲン化銀乳剤 (3) + (4)	0.14
ゼラチン	1.30
マゼンタカプラー (M-12)	0.27
色像安定剤 1	(第2表)

色像安定剤 2	
ステイン防止剤 (Cpd-11)	0.025
ステイン防止剤 (Cpd-12)	0.032
溶媒 (Solv-3)	0.21
溶媒 (Solv-5)	0.33

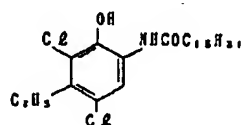
第四層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	1.44
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.53
混色防止剤 (Cpd-2)	0.05
溶媒 (Solv-2)	0.26

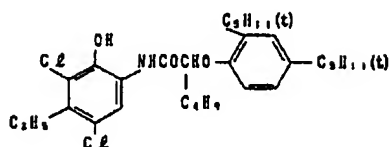
第五層 (赤感層)

ハロゲン化銀 (5) + (6)	0.20
ゼラチン	0.89
シアンカプラー (ExC-1)	0.13
シアンカプラー (ExC-2)	0.18

(ExC-1) シアンカプラー



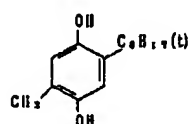
(ExC-2) シアンカプラー



(Cpd-1) 色像安定剤



(Cpd-2) カブリ防止剤



色像安定剤 (Cpd-1) 0.27

色像安定剤 (Cpd-7) 0.07

カブリ防止剤 (Cpd-2) 0.01

溶媒 (Solv-1) 0.19

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン 0.47

紫外線吸収剤 (UV-1) 0.17

溶媒 (Solv-2) 0.08

第七層 (保護層)

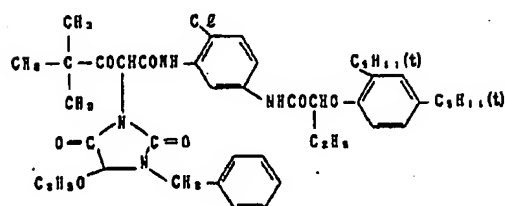
ゼラチン 1.25

ポリビニルアルコールのアクリル

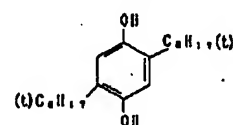
変性共重合体 (変性度17%) 0.05

流動パラフィン 0.02

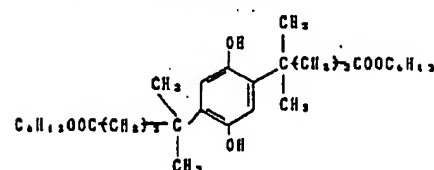
(ExY) イエローカプラー



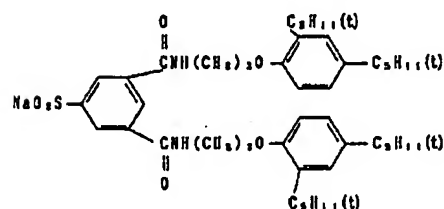
(Cpd-3) 混色防止剤



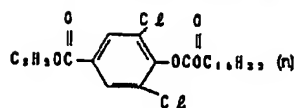
(Cpd-4) 色像安定剤



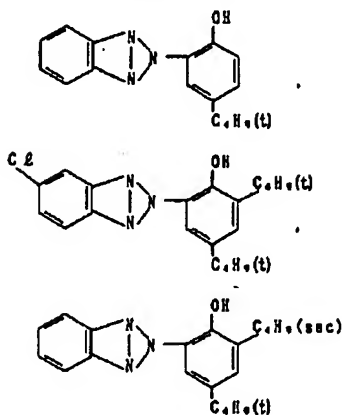
(Cpd-11) ステイン防止剤



(Cpd-12) ステイン防止剤

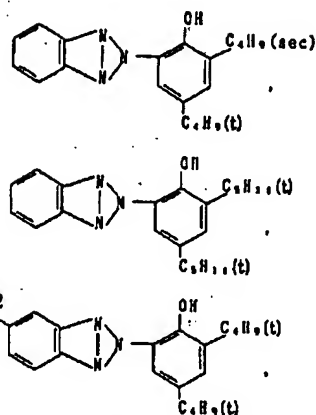


(Cpd-7) 色像安定剤



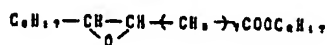
の 4 : 2 : 5 混合物 (重量比)

(UV-1) 紫外線吸収剤



の 12 : 10 : 3 混合物 (重量比)

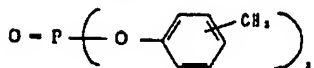
(Solv-1) 溶媒



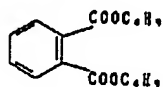
(Solv-2) 溶媒



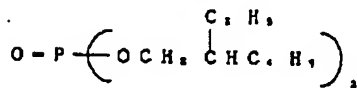
(Solv-3) 溶媒



(Solv-4) 溶媒



(Solv-5) 溶媒



上記感光材料を光学くさびを通して露光後、実施例 1 と同様な処理で処理した。

このようにして色素像を形成した各試料に 400 nm 以下をカットする富士フィルム社製紫外線吸収フィルターをつけて、蛍光灯退色器 (1.5 万ルクス) で 4 週間露光し、退色テストを行ない、初濃度 1.0 の濃度部分の濃度変化を測定した。その結果を第 2 表に示す。

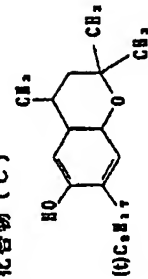
この結果から本発明の色像安定剤は優れた光堅牢性改良効果を示し、さらに一般式 (Ⅱ) で示される化合物を併用すると、著しく光堅牢性が改良されることがわかる。

マゼンタカラーとして M-12 の代わりに M-4 を用いても同様の効果が得られた。

第 2 表

試料	色像安定剤 1	色像安定剤 2	マゼンタ濃度変化 (初濃度 1.0)	備考
2A	—	—	-0.55	比較例
2B	S-1	—	-0.28	本発明
2C	—	A-18	-0.10	—
2D	S-15	—	-0.09	—
2E	S-25	—	-0.26	—
2F	—	A-6	-0.12	—
2G	—	A-11	-0.10	—
2H	—	A-18	-0.10	—
2I	—	A-31	-0.15	—
2J	—	比較化合物 (A)	-0.22	—
2K	—	A-43	-0.11	—
2L	—	比較化合物 (C)	-0.19	—
2M	—	— (A)	-0.35	比較例
2N	—	A-43	-0.29	—
2O	—	比較化合物 (C)	-0.33	—

比較化合物 (C)



米国特許 3,432,300 号記載の化合物

実施例 3

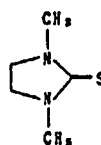
以下の方法により第 3 表に示す重層試料 (3A~3) を作った。この際、第 3 層の色像安定剤 1 はマゼンタカプラーに対して 50 モル%、色像安定剤 2 および比較化合物についてはマゼンタカプラーに対して 100 モル%添加した。

青感性ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤 (1) を以下のようにして調製した。

(1 液)	
H_2O	1000 cc
NaCl	5.8 g
ゼラチン	25 g

(2 液)	
硫酸 (1N)	20 cc

(3 液)	
下記の化合物 (1%)	3 cc



(4 液)	
KBr	0.18 g
NaCl	8.51 g
H_2O を加えて	130 cc

(5 液)	
AgNO_3	25 g
H_2O を加えて	130 cc

(6 液)	
KBr	0.70 g
NaCl	34.05 g
K_2BrC_2 (0.001%)	2 cc
H_2O を加えて	285 cc

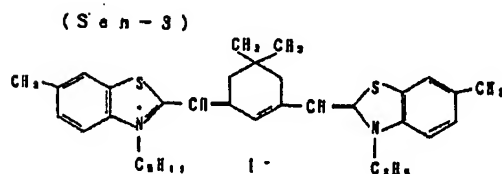
(7 液)	
AgNO_3	100 g
H_2O を加えて	285 cc

(1 液) を 60℃ に加熱し、(2 液) と (3 液) を添加した。その後、(4 液) と (5 液) を 80 分間攪拌して同時添加した。(4 液) と (5 液) を添加終了 10 分後に、(6 液) と (7 液) を 25

分間費やして同時添加した。添加5分後、温度を下げて、脱塩した。水と分散ゼラチンを加え、pHを6.0に合わせて、平均粒子サイズ1.0 μm 変動係数(標準偏差を平均粒子サイズで割った値: s/\bar{d}) 0.11、臭化銀1モル%の単分散立方体臭化銀乳剤を得た。この乳剤にトリエチルチオ尿素を添加し、最適化学増感を施した。さらにその後、下記の分光増感色素(Sen-1)をハロゲン化銀乳剤1モル当たり 7×10^{-4} モル添加した。

緑感性ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤(2)および赤感性ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤(3)についても上記と同様の方法により、薬品量、温度および添加時間を変えることで調製した。

ハロゲン化銀乳剤(2)に対して分光増感色素(Sen-2)を乳剤1モル当たり 5×10^{-4} モル添加し、ハロゲン化銀乳剤(3)に対しては分光増感色素(Sen-3)を乳剤1モル当たり 0.9×10^{-4} モル添加した。



調製したハロゲン化銀乳剤(1)～(3)を用いて、以下に示す層構造の多層カラー写真感光材料を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

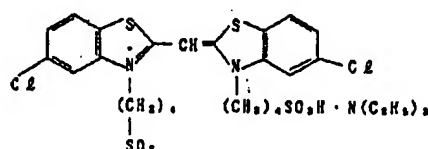
第一層塗布液調製

イエローカブラー(E x Y) 19.1gに酢酸エチル27.2ccおよび溶媒(Solv-1) 3.8ccを加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8ccを含む10%ゼラチン水溶液185ccに乳化分散させた。一方ハロゲン化銀乳剤(1)に青感性増感色素(Sen-1)を銀1モル当たり 5.0×10^{-4} モル加えたものを調製した。前記の乳化分散物とこの乳剤層を混合溶解し、以下に示す組成となるように第

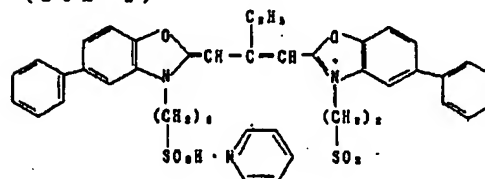
ハロゲン化銀乳剤(1)～(3)の形状、平均粒子サイズ、ハロゲン組成および変動係数は以下に示した通りである。

乳剤	形状	平均粒子サイズ (μm)	ハロゲン組成 (Br %)	変動係数
(1)	立方体	1.00	1.0	0.11
(2)	立方体	0.45	1.0	0.09
(3)	立方体	0.34	1.8	0.10

(Sen-1)



(Sen-2)

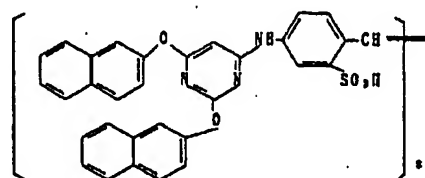


一層塗布液を調製した。

第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。

各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ- α -トリアジンナトリウム塩を用いた。

赤感光性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀1モル当たり 1.9×10^{-3} モル添加した。



また青感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-тетラザインデンをハロゲン化銀1モル当たり 1.0×10^{-3} モル添加した。

また青感性乳剤層および緑感光性乳剤層に対し

1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり 1.0×10^{-3} モル、 1.5×10^{-3} モル添加した。

また赤感光性乳剤層に対し、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールをハロゲン化銀1モル当たり 2.5×10^{-4} モル添加した。

以下に各層の組成を示す。

(層構成)

支持体

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体

(第一層側のポリエチレンに白色顔料:

TiO_2 (2.7 g/ml) と青味染料 (群青) を含む)

第一層 (青感層)

ハロゲン化銀乳剤 (1)	0.26
ゼラチン	1.13
イエローカプラー (Ex Y)	0.66
溶媒 (Sol v-1)	0.28

溶媒 (Sol v-4)	0.26
染料 (T-2)	0.015

第五層 (赤感層)

ハロゲン化銀乳剤 (3)	0.22
ゼラチン	1.06
シアンカプラー (Ex C-1)	0.16
" (Ex C-2)	0.13
色像安定剤 (Cpd-6)	0.32
色像安定剤 (Cpd-7)	0.18
溶媒 (Sol v-4)	0.10
溶媒 (Sol v-5)	0.10
溶媒 (Sol v-6)	0.11

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0.48
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.18
溶媒 (Sol v-4)	0.08
染料 (T-2)	0.005

第七層 (保護層)

ゼラチン	1.33
ポリビニルアルコールのアクリル	

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.89
混色防止剤 (Cpd-1)	0.08
溶媒 (Sol v-1)	0.20
溶媒 (Sol v-2)	0.20
染料 (T-3)	0.005

第三層 (緑感層)

ハロゲン化銀乳剤 (2)	0.15
ゼラチン	0.51
マゼンタカプラー (第3表)	0.27
色像安定剤 1	(第3表)
色像安定剤 2	(第3表)
ステイン防止剤 (Cpd-4)	0.025
ステイン防止剤 (Cpd-5)	0.032
溶媒 (Sol v-2)	0.19
溶媒 (Sol v-3)	0.15

第四層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	1.42
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.52
混色防止剤 (Cpd-1)	0.06

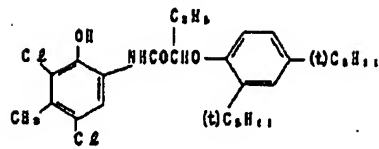
変性共重合体 (変性度17%)	0.05
流動パラフィン	0.03

本実施例の上記添加剤の記号と、実施例2のそれとの関係は下記の通りである。

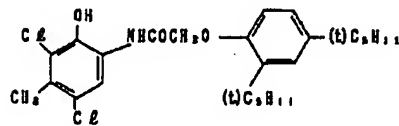
実施例3	実施例4
Ex Y	Ex Y
Cpd-1	Cpd-3
" -4	" -11
" -5	" -12
" -6	" -1
" -7	" -7
UV-1	UV-1
Solv-1	Solv-4
" -2	" -3
" -3	" -5
" -4	" -2
T-2	T-2

その他の添加剤の記号は、下記の構造式を有する。

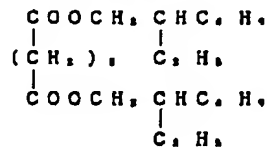
(E x C - 1) シアンカブラー



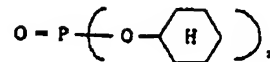
(E x C - 2) シアンカブラー



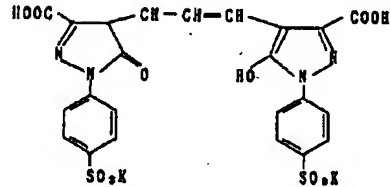
(S o l v - 5) 溶媒



(S o l v - 6) 溶媒



(T - 3)



上記感光材料を光学くさびを通して露光後、次の工程で処理した。

<処理温度>	<温度>	<処理時間>
発色現像	35℃	45秒
漂白定着	35℃	45秒
水洗 ①	35℃	30秒
水洗 ②	35℃	30秒
水洗 ③	35℃	30秒
乾燥	75℃	60秒

発色現像液

	母液	補充液
水	800 ml	800 ml
エチレンジアミン-N,		
N, N', N'-テトラ		
メチレンホスホン酸	3.0 g	3.0 g
トリエタノールアミン	8.0 g	12 g
塩化ナトリウム	1.4 g	0.3 g
炭酸カリウム	25 g	25 g
N-エチル-N-(β-メ		
クスルホンアミドエチ		
ル)-3-メチル-4-		
アミノアニリン硫酸塩	5.0 g	7.0 g
N, N-ビス(カルボキシ		
メチル)ヒドラジン	5.0 g	6.0 g
蛍光増白剤(チバガイギー		
社製 UVITEX CK)	1.0 g	2.0 g
水を加えて	1000 ml	
pH (25℃)	10.05	10.35

漂白定着剤

水	700 ml
---	--------

チオ硫酸アンモニウム溶液

(700 g/l)	100 ml
亜硫酸アンモニウム	18 g
エチレンジアミン四酢酸第2塩	
アンモニウム2水塩	55 g
エチレンジアミン四酢酸2ナト	
リウム塩	3 g
臭化アンモニウム	40 g
氷酢酸	8 g
水を加えて	1000 ml
pH (25℃)	5.5

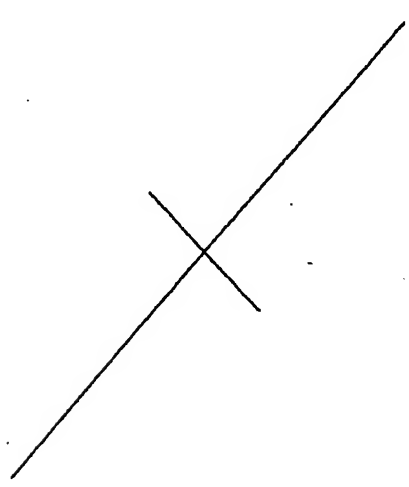
水洗液

水道水をイオン交換樹脂によりカルシウム、マグネシウムを各々3 ppm 以下にまで処理して使用。(25℃での導電率は5 μs/cmであった。)

このようにして作製した試料に400 nm以下をカットする富士フィルム紫外線吸収フィルターをつけて蛍光灯退色器(1.5万ルクス)で6週間露光し、退色テストを行ない、初濃度2.0

の濃度変化を測定した。その結果を第3表に示す。

この結果から本発明の色像安定剤は優れた光堅牢性改良効果を示し、さらに一般式(Ⅲ)で示される化合物を併用すると、著しく光堅牢性が改良されることがわかる。



第 3 表

試料	マゼンタカプラー	色像安定剤 1	色像安定剤 2	マゼンタ濃度変化 (初濃度 2.0)	備 考
3 A	M-12	—	—	-1.15	比較例
3 B	"	S-15	—	-0.78	本発明
3 C	"	"	A-18	-0.40	"
3 D	"	S-20	"	-0.45	"
3 E	"	S-21	—	-0.80	"
3 F	"	—	比較化合物 (A) 100 モル%	-1.02	比較例
3 G	"	—	" (D) "	-1.08	"
3 H	M-11	—	—	-1.20	"
3 I	"	S-21	—	-0.82	本発明
3 J	"	"	A-6	-0.65	"
3 K	"	—	比較化合物 (D) 100 モル%	-1.10	比較例

特開平2-23338 (31)
手続補正書 (自発)



昭和49年 2月7日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和49年 特願第173473号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社
代表者 大 西 寛



連絡先 平106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537



実施例4

実施例3の第3層のマゼンタカプラーM-12
あるいはM-11の替わりにM-4、M-5、M-9、
M-11、M-18を用いて実施例3と同様の試験をしたところ、
本発明の化合物は実施例3と同様に優れた光堅牢性向上効果を示した。

〔発明の効果〕

実施例からわかるように本発明のハロゲン化銀
カラー写真感光材料の処理することにより得られ
るマゼンタ色画像は光に対して顕著に高い堅牢性を示す。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

4. 補正命令の日付 昭和49年 2月7日 (発送日)

5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容

明細書の浄書(内容に変更なし)を提出致します。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.